Weickert

Anleitung zum Praktikum Silikatchemie

Nr. 1

"""""""""""""""""""

Chemische Analyse

"""""""""""""""""""

Hochschule für Architektur und Bauwesen Weimar
Sektion Baustoffverfahrenstechnik
Wissenschaftsbereich Chemie

Weickert

Nur für den Gebrauch im Praktikum Silikatchemie bestimmt!

Herausgegeben durch den Wissenschaftsbereich Chemie
unter Leitung von Prof. Dr.habil. O. Henning

Verfasser: Chem.-Ing. H. Wagner
Bereich Technik

Weimar 1976

Hausdruckerei

Gliederung

1. Zielstellung und Einführung
1.1. Zielstellung
1.2. Einführung

2. Qualitative Analyse einfacher Stoffe
2.1. Nachweise von Kationen
2.1.1. Kalziumnachweis mit Ammoniumoxalat
2.1.2. Magnesiumnachweis mit Chinalizarin
2.1.3. Natriumnachweis durch Flammenfärbung
2.1.4. Kaliumnachweis durch Flammenfärbung
2.2. Nachweis von Anionen
2.2.1. Karbonatnachweis mit Bariumhydroxid
2.2.2. Sulfatnachweis mit Bariumchlorid
2.2.3. Chloridnachweis mit Silbernitrat
2.2.4. Nitratnachweis mit Diphenylaminschwefelsäure
2.3. Anwendung qualitativer Nachweismethoden bei der Untersuchung von Baustoffen

3. Quantitative Analyse von Baustoffen
3.1. Analyse eines Portlandzementes
3.2. Analyse eines Glases
3.3. Analyse keramischer Materialien

4. Genauigkeit quantitativer chemischer Analysenwerte

5. Aufgabenstellung

6. Literatur

" Übungsaufgaben und Fragen

1. Zielstellung und Einführung

1.1. Zielstellung

- Vermittlung der Grundlagen und Anwendung der qualitativen chemischen Analyse von Baustoffen.
- Erkennung der Anwendungsmöglichkeiten der quantitativen chemischen Analyse von Bindemitteln, Baugläsern und keramischen Baustoffen.
- Es ist die qualitative Zusammensetzung eines unbekannten Baustoffes zu ermitteln.

1.2. Einführung

Die chemische Analyse unterscheidet man entsprechend der Zielstellung in die qualitative und die quantitative Analyse. Die qualitative Analyse verfolgt den Zweck, die Stoffe auf Grund ihrer physikalischen und chemischen Eigenschaften zu erkennen und bei Verbindungen oder Gemischen die chemische Natur der einzelnen Bestandteile zu ermitteln.

Aufgabe der quantitativen Analyse ist es, das Mengenverhältnis dieser Bestandteile festzustellen. Für den Fall, daß es sich um einen unbekannten Stoff handelt, der ermittelt werden soll, muß jeder quantitativen Analyse eine qualitative vorausgehen.

2. Qualitative Analyse einfacher Stoffe

Bevor bei der qualitativen Analyse mit den einzelnen Nachweisen begonnen wird, muß man die Untersuchungssubstanz in Wasser auflösen. Schon aus dem Löseverhalten in Wasser werden Anhaltspunkte über die Substanz erhalten. In Wasser unlösliche Stoffe werden mit Salzsäure bzw. Salpetersäure gelöst. Sollte auch das nicht zum Erfolg führen, kommen andere Aufschlußmethoden (z.B. Salzschmelzen) zur Anwendung.

2.1. Nachweis von Kationen

2.1.1. Kalziumnachweis mit Ammoniumoxalat

Kalziumionen reagieren mit Oxalationen zu Kalziumoxalat, das als weißer Niederschlag ausfällt. Er ist in schwacher Säure z.B. Essigsäure schwerlöslich, in starker Säure jedoch löslich.

$$Ca^{2+} + C_2O_4^{2-} \longrightarrow CaC_2O_4$$

Zu der schwach sauren oder ammoniakalischer Lösung gibt man eine Lösung von Ammoniumoxalat, wobei bei Anwesenheit von Kalzium ein weißer Niederschlag entsteht.

2.1.2. Magnesiumnachweis mit Chinalizarin

Magnesiumionen bilden mit alkalischer Chinalizarin-Lösung einen kornblumenblauen Farblack; Na^+, K^+, Ca^{2+}, Ba^{++}, Sr^{2+} und Al^{3+} stören nicht.
Die Probelösung wird mit 5...10 Tropfen Chinalizarinlösung und 3 %iger Natronlauge bis zur deutlich alkalischen Reaktion versetzt. Bei Anwesenheit von Magnesium entsteht eine kornblumenblaue Färbung, bei größeren Mg^{2+}-Mengen entsteht ein blauer Niederschlag. Es ist unbedingt eine Blindprobe mit dest. Wasser durchzuführen!

2.1.3. Natriumnachweis durch Flammenfärbung

Natriumverbindungen erteilen der nichtleuchtenden Bunsenflamme eine intensiv gelbe Farbe. Die Flamme wird schon durch geringste Mengen Natrium gefärbt.
Auf einem Uhrglas wird die Probe mit konzentr. HCl versetzt. Ein sauberes, ausgeglühtes Magnesiastäbchen wird in die HCl-feuchte Substanz getaucht und in die heiße Zone der entleuchteten Bunsenflamme gebracht. Na^+-Ionen geben eine mehrere Minuten andauernde gelbe Flammenfärbung (589 nm).

2.1.4. Kaliumnachweis durch Flammenfärbung

Kaliumsalze färben die Bunsenflamme violett, deren Spektrallinien bei 768,2 nm und 404 nm liegen. Natrium verdeckt die Kaliumflamme. Betrachtet man sie aber durch ein blaues Kobaltglas, so wird das gelbe Natriumlicht absorbiert während das rötliche K-Licht durchstrahlt.
Durchführung wie bei Natrium.

2.2. Nachweis von Anionen

2.2.1. Karbonatnachweis mit Bariumhydroxid

Karbonate lassen sich durch verdünnte Mineralsäuren zersetzen. Das dabei entstehende CO_2 wird in eine $Ba(OH)_2$-Lösung eingeleitet wobei $BaCO_3$ als weißer Niederschlag entsteht.

$$CaCO_3 + 2\ HCl \longrightarrow CaCl_2 + H_2O + CO_2$$

$$CO_2 + Ba(OH)_2 \longrightarrow BaCO_3 + H_2O$$

Es ist dabei zu beachten, daß sich natürliche Karbonate, besonders Mg-Karbonate, nur sehr langsam zersetzen.
Zur Durchführung des Nachweises füllt man ein Gärröhrchen mit $Ba(OH)_2$-Lösung und setzt es auf ein Reagenzglas, in dem die Untersuchungssubstanz mit Salzsäure 1:1 versetzt wurde. Das entstehende CO_2 perlt durch das Gärröhrchen und reagiert dabei mit dem Bariumhydroxyd.

2.2.2. Sulfatnachweis mit Bariumchlorid

Sulfationen geben mit Bariumionen einen weißen Niederschlag von $BaSO_4$:

$$Ba^{2+} + SO_4^{2-} \longrightarrow BaSO_4$$

Wichtig dabei ist, daß man stets mit Salzsäure vorher ansäuert um z.B. die Bildung $BaCO_3$, $BaSO_3$ u.a. zu verhindern.

Die Untersuchungslösung wird mit verdünnter HCl angesäuert. Auf Zusatz von $BaCl_2$-Lösung bildet sich bei Gegenwart von SO_4^{2-} ein weißer Niederschlag.

2.2.3. Chloridnachweis mit Silbernitrat

Chloridionen geben mit Silberionen einen weißen Niederschlag von AgCl.

$$Cl^- + Ag^+ \longrightarrow AgCl$$

Bromide und Jodide stören den Nachweis, da sie ebenfalls Niederschläge mit Silberionen bilden. Störungen durch Karbonat und Phosphat verhindert man durch Ansäuern mit Salpetersäure.

2.2.4. Nitratnachweis mit Diphenylaminschwefelsäure

Der qualitative Nachweis von Nitrat (und Nitrit) wird mit Diphenylamin und Schwefelsäure durchgeführt. Dabei ist zu beachten, daß auch andere oxydierende Substanzen die Nachweisreaktion hervorrufen.

Einige Tropfen Diphenylaminschwefelsäure werden auf ein Uhrglas gebracht und in der Mitte 1...2 Tropfen der Untersuchungslösung aufgegeben. Bei Anwesenheit von Nitrat- oder Nitritionen entsteht an der Grenzfläche zwischen Reagenzlösung und Untersuchungslösung ein blauer Ring.

2.3. Anwendung qualitativer Nachweismethoden bei der Untersuchung von Baustoffen

Mit den in den Abschnitten 2.1. und 2.2. angegebenen Nachweismethoden lassen sich z.B. identifizieren:

Bindemittel:	Halbhydrat	$CaSO_4 \cdot 1/2\ H_2O$
	Branntkalk	CaO
	Anhydrit	$CaSO_4$
	Löschkalk	$Ca(OH)_2$

Zuschlagstoffe:	Kalkstein	$CaCO_3$
	Dolomit	$CaCO_3 \cdot MgCO_3$
Ausblühungen:	Kalksinter	$CaCO_3$
	Gips	$CaSO_4 \cdot 2\ H_2O$
	Mauersalpeter	$Ca(NO_3)_2$
	Chloride	Cl^-
	Natriumsulfat	Na_2SO_4
	Magnesiumsulfat	$MgSO_4$

3. Quantitative Analyse von Baustoffen

Nachdem die qualitative Zusammensetzung eines Stoffes oder Stoffgemisches bekannt ist, kann eine quantitative chem. Analyse davon durchgeführt werden. Dabei wird nach den Arbeitsabschnitten:

- Probenahme
- Auflösung oder Aufschluß
- Trennung und Bestimmung

unterschieden. Die Bearbeitung dieser Abschnitte muß mit größter Sorgfalt und Sachkenntnis durchgeführt werden, um reproduzierbare Analysenwerte zu erhalten.

Die einzelnen Bestimmungsmethoden lassen sich in die Arbeitsgebiete:

- Meßanalyse oder Volumetrie
- Gewichtsanalyse oder Gravimetrie
- physikalisch-chemische Methoden (z.B. Photometrie, Kolorimetrie)

einteilen.

Nach erfolgter Probenahme und Probenteilung müssen die Untersuchungsmaterialien in geeigneten Mühlen auf Analysenfeinheit zerkleinert werden, wobei der Abrieb durch die Mühle möglichst klein sein soll. Diese Feinheit ist erreicht,

wenn das gesamte Material eine Korngröße von ≤ 63 µm hat. Zur eigentlichen Analyse ist es notwendig, die Materialien in eine lösliche Form zu überführen. Das erreicht man durch Anwendung alkalischer oder saurer Aufschlußmittel wie z.B. Flußsäure/Schwefelsäure; Schmelze mit Natriumkarbonat/Borsäure bzw. Kaliumhydrogensulfat.

Analysenauftrag

An
HAB Weimar
Sektion Baustoffverfahrenstechnik
Bereich Technik
Chemische Laboratorien

Auftrags-Nr.

Arbeitsgruppe/LK ..... / .....

Auftraggeber .....

Auftragstermin ..... Tel.-Nr. .....

Kostenstelle .....

....
Datum Unterschrift

eingeg. am: ..... angefert. von: ..... erledigt am .....

Auftrag: .....

1. Trockenverl.	9. TiO_2	17. fr Cao .....
2. Glühverl.	10. K_2O	18. _____
3. SiO_2	11. Na_2O	19. _____
4. Al_2O_3	12. SO_3	20. _____
5. Fe_2O_3	13. S	21. _____
6. CaO	14. P_2O_5	22. _____
7. MgO	15. CO_2	23. _____
8. MnO	16. Cl	24. _____

3.1. Analyse eines Portlandzementes

Die chemische Prüfung von PZ nach TGL 28104/1-17 verlangt die Bestimmung von SiO_2, unlöslichen Rückstand, Fe_2O_3, Al_2O_3, CaO, MgO, TiO_2, MnO, K_2O, Na_2O, SO_3, S^{2-}, Glühverlust und freies CaO.

Als Aufschlußmethode kommt der Ammonchlorid/Salzsäure-Aufschluß zur Anwendung, da sich PZ mit Salzsäure bei 80...100 °C zersetzen läßt. Während die Kationen Ca, Al, Fe, Mg, Na, K, Ti, Mn als Chloride in Lösung gehen, bleiben SiO_2 und ein sogenannter unlöslicher Rückstand ungelöst. Diese lassen sich durch Filtration und Waschen von den löslichen Bestandteilen trennen und zur Bestimmung verwenden. Der Rückstand wird nach dem Glühen bei 1000...1100 °C, und Wägung auf einer analytischen Waage und Berechnung als "Kieselsäure + unlöslicher Rückstand" in % angegeben. Zur Bestimmung des unlöslichen Rückstandes wird der PZ mit Salzsäure aufgeschlossen, filtriert, der Rückstand (SiO_2 + unlöslicher Rückstand) mit Natriumkarbonatlösung behandelt - hierbei löst sich das SiO_2 auf - erneut filtriert und nach dem Glühen als unlöslichen Rückstand zur Auswaage gebracht. Die Differenz von "SiO_2 + unlöslichen Rückstand" und unlöslichen Rückstand ergibt den Anteil von SiO_2 im PZ.

Im Filtrat des Ammoniumchloridaufschlusses werden die Bestandteile Eisen, Aluminium, Kalzium und Magnesium durch maßanalytische Verfahren mittels 0,05 molarer Komplexon-III-Lösung als Maßlösung und entsprechenden Indikatoren bestimmt.

Die Bestandteile Mangan und Titan, die ebenfalls im Filtrat enthalten sind, werden durch geeignete Reaktion mit Reagenzien in farbige Verbindungen überführt und mit einem Photometer ihre Farbindensität gemessen. Da letztere von dem Gehalt des zu bestimmenden Bestandteiles abhängig ist, läßt sich dann aus Eichkurven der genaue Gehalt von Mangan bzw. Titan ermitteln.

Zur Bestimmung von Natrium und Kalium wird der schon beschriebene Aufschluß mit HCl durchgeführt. Das so erhaltene Filtrat wird in einem Flammenphotometer in einer Gasflamme zerstäubt, wobei sich diese durch die anwesenden Alkalien färbt. Mittels des Photometers wird die Intensität des von der gefärbten Flamme ausgesandten Lichtes gemessen und aus Eichkurven der Gehalt an Natrium und Kalium ermittelt.

Die Bestandteile Sulfat (SO_3) und Sulfid (S) im PZ werden nach Aufschluß mit Salzsäure, Filtration - bei der Sulfidbestimmung wird zuvor das Sulfid mit Bromwasser zu Sulfat aufoxydiert - mit Bariumchloridlösung als $BaSO_4$ gefällt und gravimetrisch bestimmt.

Die Bestimmung des nichtgebundenen Kalziumoxides - des sogenannten freien Kalkes - erfolgt durch Herauslösen desselben aus dem PZ mit Acetessigsäureäthylester bei ca. 80 °C. Nach Filtration wird das alkalische Filtrat mit 0,1 N Salzsäure unter Verwendung eines Indikators titriert.

3.2. Analyse eines Glases

Bei der chemischen Prüfung von Wirtschafts- bzw. Bauglas nach der TGL 94-06007/1-18 werden die Komponenten SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3, CaO, MgO, Na_2O, Li_2O, K_2O, As_2O_3, Chlorid, Fluorid und Borsäure bestimmt.

Kurzbeschreibung der Bestimmungsmethoden

- SiO_2 gravimetrisch
  Die Probe wird mit einem Gemisch aus Na_2CO_3/KNO_3 oder Na_2CO_3/H_3BO_3 bei 1000 °C aufgeschlossen und mit HCl gelöst. Das SiO_2 wird durch zweimaliges Eindampfen bis zur Trockene ausgeschieden und bis zur Massekonstanz geglüht. Zum Erhalt der Masse des reinen SiO_2 wird der geglühte und gewogene Niederschlag mit HF/H_2SO_4 behandelt.
- Fe_2O_3 kalorimetrisch
  Das Fe_2O_3 wird fotometrisch mit α,α'-Dipyridyl bestimmt; aus der Eichkurve ist der dem Meßwert für die optische

Dichte entsprechende Eisenoxidgehalt zu entnehmen.

- TiO_2
  Der TiO_2-Gehalt wird fotokolorimetrisch mit H_2O_2 in Gegenwart von Phosphorsäure bestimmt.

- CaO
  Nach der Ausfällung der Hydroxide des Eisens, des Titans und des Aluminiums wird im Filtrat der Gehalt des CaO mit Murexid als Indikator bei pH 12 komplexometrisch mit ADTA bestimmt.

- MgO
  Nach der Abstimmung von Fe, Al und Ti wird im Filtrat bei pH 10 ein Überschuß von ADTA zugegeben und dieses mit Magnesiumchlorid-Maßlösung gegen Eriochromschwarz T-Indikator zurücktitriert.

- Na_2O, K_2O, Li_2O
  Nach Aufschluß der Probe mit HF/H_2SO_4 werden die Alkalioxide flammenfotometrisch bestimmt.

- B_2O_3
  Die Probe wird mit Na_2CO_3 bei 1100 °C aufgeschlossen, und die Bestandteile SiO_2, Fe_2O_3, Al_2O_3 durch Ausfällung abgetrennt. Im Filtrat wird nach Zugabe von Mannit der Borsäure-Mannitkomplexe potentiometrisch unter Verwendung einer Glaselektrode mit NaOH-Lösung titriert.

- As_2O_3
  Das in der Wertigkeit III und V vorliegende Arsen wird nach Aufschluß mit KJ und $SnCl_2$ zu As_2O_3 und schließlich mit Zn zu AsH_3 reduziert. Die fotometrische Bestimmung erfolgt nach Absorption in Chloroform in Gegenwart von Brucin mit Silberdiäthyldithiocarbaminat.

- Chlorid
  Nach Aufschluß mit HF/H_2SO_4 wird der Chloridgehalt durch Fällungstitration mit einer Silbernitratlösung bestimmt. Der Äquivalenzpunkt wird durch potentiometrische Indikation mit einer Ag/AgCl-Elektrode ermittelt.

3.3. Analyse keramischer Materialien

Als Beispiel für die Analyse eines keramischen Materials wird im Folgenden die chemische Analyse von Magnesia- und Magnesiakalk-Erzeugnissen beschrieben. Hierbei werden nach TGL 9398 die Komponenten SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3, CaC, MgO, TiO_2 und MnO bestimmt. Die Bestimmung der einzelnen Bestandteile kann auf zwei Wegen geschehen:

a) aus Teilen der Vorrohrlösung, die durch alkalischen Aufschluß der Probe erhalten wird. SiO_2 wird volumetrisch, Al_2O_3, Fe_2O_3, MgO und CaO werden komplexometrisch mit ADTA, TiO_2 und MnO kolorimetrisch bestimmt.

b) aus dem Filtrat nach der Abscheidung und und gravimetrischen Bestimmung des SiO_2.

Kurzbeschreibung der Bestimmungsmethoden:

- SiO_2, volumetrisch
  Die Probe wird mit Salzsäure aufgeschlossen und der nichtgelöste Teil mit KOH in einer Silberschale aufgeschmolzen. Die gebildete Kieselsäure reagiert mit K_2F_2:

  $$H_4SiO_4 + 3\ K_2F_2 \longrightarrow K_2SiF_6 + 4\ KOH$$

  Das entstandene Kaliumhexafluorosilikat ist schwerlöslich, wird abfiltriert und in der Wärme hydrolysiert:

  $$K_2SiF_6 + H_2O \longrightarrow K_2F_2 + 2\ H_2F_2 + H_4SiF_4$$

  Die gebildete Fluorwasserstoffsäure wird mit NaOH-Lösung titriert.

- SiO_2, gravimetrisch
  Die Probe wird in HCl gelöst, wobei SiO_2 durch zweimaliges Eindampfen bis zur Trockene ausgeschieden wird. Zum Erhalt der Masse des reinen SiO_2 wird der geglühte und gewogene Niederschlag mit HF und H_2SO_4 behandelt.

- Fe_2O_3, kolorimetrisch
  Das Fe_2O_3 wird fotokolorimetrisch mit Sulfosalicylsäure

im alkalischen Medium bestimmt. Aus einer Eichkurve ist der dem Meßwert für die optische Dichte entsprechende Eisenoxidgehalt zu entnehmen.

- Fe_2O_3, komplexometrisch
  Der Eisengehalt wird komplexometrisch mit der Lösung des Na-Salzes der Äthylendiamintetraessigsäure (ÄDTA) in Anwesenheit des Indikators Salicylsäure bei pH 1,5...2,0 bestimmt.

- Al_2O_3, komplexometrisch
  In der Untersuchungslösung wird zunächst der Eisenoxidgehalt und anschließend der Aluminiumoxidgehalt durch Rücktitration des überschüssigen ÄDTA mit Kupfersulfatlösung bei pH 4,5...5,0 mit PAN-Indikator bestimmt.

- TiO_2, kolorimetrisch
  Der Titanoxidgehalt wird fotokolorimetrisch mit Wasserstoffperoxid in Gegenwart von Phosphorsäure bestimmt. Aus einer Eichkurve ist der dem Meßwert für die optische Dichte entsprechende TiO_2-Gehalt zu entnehmen.

- MnO, kolorimetrisch
  Das Mangan wird im sauren Medium mit Ammoniumpersulfat in Anwesenheit von $AgNO_3$ oxydiert, die optische Dichte der Lösung gemessen und aus der Eichkurve der Gehalt an MnO ermittelt.

- CaO, komplexometrisch
  Nach der Ausscheidung der Hydroxide mit Urotropin wird im Filtrat der Gehalt an CaO mit Fluorexon als Indikator bei pH 12 komplexometrisch mit ÄDTA bestimmt.

- MgO, komplexometrisch
  Nach der Ausscheidung der Hydroxide mit Urotropin wird im Filtrat die Summe von MgO und CaO mit ÄDTA in Gegenwart von Thymolphalexon bei pH 10 titriert. Der MgO-Gehalt wird aus der Differenz zur CaO-Titration errechnet.

3.4. Standardvorschriften zur Untersuchung von alkalischen Baustoffen

TGL	Bezeichnung
168-2000	Chemische Analyse von Silikatsystemen
168-2000/1	Übersicht und generelle Forderungen
168-2000/2	Bestimmung des Wassers bei 110 °C
168-2000/3	Bestimmung des Glühverlustes
168-2000/4	Bestimmung des Gesamtwassers und CO_2
168-2000/5	Bestimmung von CO_2 auf nassem Wege
168-2000/6	Bestimmung der Kieselsäure und Gewinnung des Hauptfiltrates
168-2000/7	Bestimmung von Fe_2O_3 und Al_2O_3
168-2000/8	Bestimmung von CaO und MgO
168-2000/9	Photometrische Bestimmung von TiO_2
168-2000/10	Photometrische Bestimmung von MnO_2
168-2000/11	Photometrische Bestimmung von Fe_2O_3
168-2000/12	Bestimmung von Phosphorsäure
168-2000/13	Bestimmung von FeO
168-2000/14	Flammenphotometrische Bestimmung von Alkalien nach Smith-Aufschluß
168-2000/15	Flammenphotometrische Bestimmung von Alkalien nach Berseliusaufschluß
168-2000/16	Bestimmung des Gesamtschwefels
168-2000/17	Bestimmung des Gesamtwassers nach Penfield
168-2000/18	Titrimetrische Arsenbestimmung
168-2000/19	Chelatometrische Bestimmung von Al_2O_3
168-2000/20	Ascorbinometrische Bestimmung von Fe_2O_3
168-2000/21	Atom-Absorptionsspektrophotometrische Bestimmung von Calcium
168-2000/22	Atom-Absorptionsspektrofotometrische Bestimmung von Magnesium
168-2000/23	Bestimmung des Chlorides
168-2000/24	Bestimmung der Restkieselsäure
168-2000/25	Bestimmung des Fluorides
28104	Prüfung von Zementen - Chemische Prüfungen
28104/01	Ammoniumchlorid-Aufschluß
28104/02	Alkalikarbonat-Aufschluß
28104/03	Alkalikarbonat-Borax-Aufschluß
28104/04	Bestimmung der Summe von SiO_2 und unlöslichen Rückstand oder von SiO_2
28104/05	Bestimmung des unlöslichen Rückstandes
28104/06	Bestimmung des Eisenoxydgehaltes
28104/06	Bestimmung des Aluminiumoxydgehaltes
28104/07	Bestimmung des Kalziumoxydgehaltes
28104/08	Bestimmung des Magnesiumoxidgehaltes
28104/09	Bestimmung des Titanoxidgehaltes
28104/10	Bestimmung des Manganoxidgehaltes
28104/11	Bestimmung des Sulfatgehaltes
28104/12	Bestimmung des Sulfidgehaltes
28104/13	Bestimmung des Glühverlustes

28104/14	Bestimmung des Kohlendioxidgehaltes
28104/15	Bestimmung des freien Kalkes
28104/16	Bestimmung der Alkalien
28111	Chemische Prüfverfahren für Kalkerzeugnisse
28111/01	Bestimmung des Kohlendioxidgehaltes und des Glühverlustes
28111/02	Bestimmung des Feuchteanteils und Berechnung des Hydratwassergehaltes
28111/03	Aufschluß und Bestimmung der salzsäureunlöslichen Bestandteile
28111/04	Bestimmung des Kieselsäuregehaltes
28111/05	Aufschluß des Säureunlöslichen zur Eisen(III)-oxidbestimmung
28111/06	Bestimmung der Summe des Aluminiumoxid- und Eisen(III)-oxidgehaltes
28111/07	Bestimmung des Eisen(III)-oxidgehaltes
28111/08	Bestimmung des Aluminiumoxidgehaltes
28111/09	Bestimmung des Kalziumoxidgehaltes
28111/10	Bestimmung des Magnesiumoxidgehaltes
28111/11	Bestimmung des SO_3-Gehaltes
28111/12	Bestimmung des P_2O_5-Gehaltes
28111/13	Bestimmung der basisch-wirksamen Bestandteile
28112	Bestimmung der Aktivität von Branntkalk
28117	Prüfung von Gips und Anhydrit - Chemische Prüfungen
28117/01	Bestimmung der Summe von Kieselsäure und unlöslichem Rückstand
28117/02	Bestimmung der Summe des Aluminium- und Eisenoxidgehaltes
28117/03	Bestimmung des Kalziumoxidgehaltes
28117/04	Bestimmung des Magnesiumoxidgehaltes
28117/05	Bestimmung des Sulfatgehaltes
28117/06	Bestimmung des Kohlendioxidgehaltes
28117/07	Bestimmung des Glühverlustes
28117/08	Bestimmung der Feuchte
28117/09	Bestimmung des Hydratwassergehaltes
94-06007	Prüfung von Glas
94-06007/03	Chemische Analyse von Glas. Bestimmung des Siliziumdioxid-Gehaltes
94-06007/06	Bestimmung des Titan(IV)-oxidgehaltes
94-06007	Bestimmung des Kalziumoxidgehaltes
94-06007/08	Bestimmung des Magnesiumoxidgehaltes
94-06007/09	Bestimmung des Na-, K- und Li-Oxidgehaltes
94-06007/10	Bestimmung des Borsäuregehaltes
94-06007/14	Bestimmung des Arsenoxidgehaltes
94-06007/15	Bestimmung des Antimonoxidgehaltes
94-06007/17	Bestimmung des Fluoridgehaltes
94-06007/18	Bestimmung des Chloridgehaltes

4. Genauigkeit quantitativer chemischer Analysenwerte

Alle analytischen Ergebnisse der quantitativen chemischen Analyse sind mit Fehlern behaftet. Sie werden gewöhnlich nach der Art, wie sie sich im Ergebnis auswirken, in zufällige, systematische und grobe Fehler eingeteilt.

Zufällige Fehler sind meist klein und nicht zu vermeiden; sie entstehen bei den einzelnen Arbeitsgängen des Analysenverfahrens und bewirken z.B., daß die Ergebnisse von Parallelanalysen nicht einheitlich ausfallen.

Systematische Fehler zeichnen sich durch auffällige Beständigkeit aus, d.h. sie beeinflussen das Ergebnis oft in der gleichen Richtung. Die Ursachen sind:

- Fehler der Methode selbst
- falsche Arbeitsweise des Analytikers
- Ungenauigkeit von Meßgrößen
- unrichtige Anwendung von Arbeitsgeräten
- ungenügender Reinheitsgrad von Reagenzien u.a.

Systematische Fehler können erkannt und beseitigt werden.

Grobe Fehler entstehen durch Versehen oder durch zu geringe Sorgfalt des Analytikers. Sie können u.a. durch

- ungünstiges Aufbewahren der Probe
- Auswahl einer ungeeigneten Analysenmethode
- Rechenfehler bei der Auswertung

verursacht werden. Tritt ein grober Fehler auch nur bei einer von mehreren Parallelbestimmungen auf, so kann dadurch die Richtigkeit des Ergebnisses stark verfälscht werden. Die analytischen Ergebnisse müssen nach ihrer Reproduzierbarkeit und ihrer Richtigkeit beurteilt werden. Ein Ergebnis wird als reproduzierbar angesehen, wenn es als Durchschnittswert mehrerer Parallelbestimmungen errechnet wurde und diese Einzelberechnungen untereinander gut übereinstimmen. Richtig ist ein Ergebnis, wenn es mit dem tatsächlichen Wert gut übereinstimmt.

Ein Maß für die Größe des zufälligen Fehlers und damit für die Reproduzierbarkeit und Beurteilung eines analytischen Verfahrens ist die Standardabweichung δ, die in der mathematischen Statistik als mittlerer quadratischer Fehler bezeichnet [siehe Doerffel] wird:

$$\delta = \pm \sqrt{\frac{1}{n-1} \cdot (x_1 - \bar{x})^2}$$

n = Anzahl der Meßwerte
x_1 = Meßwert der i-ten Messung
$\bar{x}$ = Mittelwert der Meßwerte

Die Standardabweichung wird entweder aus häufig wiederholten Messungen der gleichen Größe oder aus Mehrfachbestimmungen an vergleichbaren Objekten berechnet. Nach dem Gaußschen Fehlerverteilungsgesetz ist die Größe des wahren Beobachtungsfehlers mit einer Wahrscheinlichkeit von 68,3 % innerhalb der Standardabweichung(statistische Sicherheit). Sollen nur 50 % der Meßwerte innerhalb der Standardabweichung liegen, dann beträgt diese $0{,}674 \cdot \delta$; bei 95 %: $1{,}96 \cdot \delta$, bei 99 % $2{,}6 \cdot \delta$ und bei 99,7 %: $3{,}0 \cdot \delta$.
In der Praxis werden meist Standardabweichungen mit einer statistischen Sicherheit von 95 % bzw. 99 % angegeben. Während die Standardabweichung δ nur eine Aussage über die Reproduzierbarkeit des Analysenverfahrens gestattet, stellt der Vergleichsstreubereich eine Größe für die mögliche Streuung des Einzelwertes dar. Mit der Größe des Vergleichsstreubereiches wird die Anzahl der sinnvollen Dezimalstellen der Analysenergebnisse festgelegt. Die letzte Zahl soll die ungenaue und die verletzte Zahl aber die genaue, reproduzierbare sein.
Die Überprüfung, ob mit einem Analysenverfahren richtige Wertegefunden werden, erfolgt mit sog. Standardproben. Die Richtigkeit der quantitativen chemischen Zusammensetzung dieser Standardproben kann durch eine hinreichend große

Anzahl gut übereinstimmender Analysenwerten aus verschiedenen Laboratorien (Ringanalysen) als gesichert angesehen werden. In einem analytischen Laboratorium wurde z.B. an einem Zementrohmehl die Reproduzierbarkeit der Analysenverfahren überprüft und statistisch ausgewertet:

Bestandteil	Mittelwert x	Standardabw. s	Analysendauer für eine Bestimmung h
Tockenverlust	0,17 %	±0,01 %	4
Glühverlust	35,03 %	±0,04 %	4
SiO_2	13,44 %	±0,13 %	8
Al_2O_3	4,37 %	±0,24 %	2
Fe_2O_3	1,60 %	±0,04 %	2
CaO	42,11 %	±0,03 %	1
MgO	1,68 %	±0,03 %	1
Na_2O	0,18 %	±0,01 %	0,5
K_2O	1,18 %	±0,01 %	0,5

5. Aufgabenstellung

1. Die Nachweise für Kalzium, Magnesium, Natrium, Kalium, Sulfat, Chlorid, Karbonat und Nitrat sind mit bekannten Substanzen durchzuführen.
2. Es ist die qualitative Zusammensetzung eines unbekannten Stoffes durch die angegebenen Nachweisreaktionen zu ermitteln.

Hinweise

Bei den Nachweisen wird zum Teil mit Säuren und Laugen gearbeitet. Wegen der stark ätzenden Wirkung dieser Lösungen muß vorsichtig gearbeitet werden. Bei Berührungen mit der Haut oder bei Augenverätzungen muß sofort mit viel Wasser gespült werden, im letzteren Falle ist sofort ein Arzt aufzusuchen. Der Inhalt von Reagenzgläsern darf nicht durch Verschließen der Reagenzglasöffnung mit dem Daumen und anschließenden kräftigen Schütteln vermischt werden (Gefahr des Verspritzens).

6. Literatur

Pflichtliteratur:

1. HENNING, O.: "Chemie im Bauwesen", VEB Verlag für Bauwesen Berlin 1972, Kap. 7.1.3.-5. (Seite 181-183)

Zusatzliteratur:

2. JANDER, G.; BLASIUS, E.: "Einführung in das anorganisch chemische Praktikum", Leipzig 1968

3. JANDER/WENDT: "Lehrbuch der analytischen-präparativen Chemie", Leipzig 1960

4. DOERFFEL, K.: "Beurteilung von Analysenverfahren und -ergebnissen", Zeitschrift für analytische Chemie 185 (1962), Seite 1-95

Übungsaufgaben:

1. Warum muß beim Nachweis von Chloridionen mit Silbernitrat mit Salpetersäure angesäuert werden?
2. Welche Aufschlußverfahren und -mittel verwendet man bei der qualitativen Analyse?
3. Wie kann geprüft werden, ob eine wäßrige Lösung sauer reagiert?
4. Wie kann der Säuregrad einer wäßrigen Lösung angegeben werden?
5. Die Wasserstoffionenkonzentrationen einer Lösung beträgt bei 25 °C $2{,}5 \cdot 10^{-10}$ mol/l. Berechnen Sie die Hydroxylionenkonzentration.
6. Was versteht man unter einer Blindprobe?
7. Weshalb wird die Gasflamme des Bunsenbrenners durch Natrium und Kalium gefärbt?
8. In welchen Konzentrationsbereichen liegen die Hauptbestandteile, Nebenbestandteile und Spuren in einer Analysensubstanz vor?
9. Warum wird eine Zementprobe bei Beginn der chemischen Analyse mit einer Mischung aus konzentrierter Schwefelsäure und Flußsäure behandelt?
10. Die Kieselsäurebestimmung in einem PZ 350 ergab die Werte 20,15 %, 19,80 %, 20,5 %, 19,91 %, 19,85% und 20,01 %. Berechnen Sie den Mittelwert und die Standardabweichung s.